

مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/



رفتار اکسیداسیون سوپرآلیاژ پایه نیکل GTD-111 در دمای C° ۱۰۰۰*

مقاله پژوهشی

فائزه اختری[۱]   صادق پورعلی[۲]   رضا توانگر[۳]   سید سینا حجازی[٤]

DOI: 10.22067/jmme.2023.76898.1052

چکیده *بررسی حاضر به تحلیل رفتار اکسیداسیون سوپرآلیاژ پایه نیکل GTD-111 در دمای C° ۱۰۰۰ و اتمسفر هوا می‌پردازد. برای این منظور، گستره‌ای از روش‌ها شامل آنالیز توزین حرارتی (TGA)، میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM)، پراش پرتو ایکس سطحی (GI-XRD) و طیف‌سنجی انتشار نوری تخلیه تابشی (GDOES) به کار گرفته شدند. سینتیک اکسیداسیون این آلیاژ در دمای یاد شده پس از ۱۰ ساعت اولیه، رفته رفته از خطی وارد سهمی می‌شود که این موضوع همراه با تشکیل لایه اکسیدی یکنواخت بر سطح است. بر اساس تحلیل مقطعی FE-SEM و GDOES، تیتانیوم را می‌توان اولین گونه‌ای در نظر گرفت که با شروع اکسیداسیون، وارد جبهه واکنش می‌شود. با این حال، با اکسید شدن آن و تخلیه آن در زیر جبهه اکسیداسیون، شرایط برای شکل گیری سایر اکسیدها از جمله اکسید کروم (Cr_2O_3) مهیا می‌شود. در ادامه، طی نفوذ به سمت داخل گونه‌های O^{2-}، شرایط برای اکسیداسیون داخلی آلومینیوم و تشکیل جزایری از اکسیدهای Al_2O_3 فراهم می‌شود. بدینسان، پس از ۱۰۰ ساعت اکسیداسیون، ترکیب شیمیاییِ فیلم اکسیدی مشتمل بر ناحیه درونیِ غنی از آلومینیوم، ناحیه بیرونیِ غنی از تیتانیوم و لایه میانیِ غنی از کروم است. نتایج GI-XRD نیز موید تشکیل فازهای اکسیدی یاد شده است. در این دما، اثری از جدایش پوسته اکسیدی و تشکیل اکسیدهای نیکل پس از ۱۰۰ ساعت اکسیداسیون مشاهده نشد.*

واژه‌های کلیدی سوپرآلیاژ نیکل GTD-111، اکسیداسیون دما بالا، GI-XRD، TGA، GDOES

Oxidation Behavior of GTD-111 Nickel Base Superalloy at 1000 °C

Faezeh Akhtari   Sadegh Pour-Ali   Reza Tavangar   Seyyedsina Hejazi

Abstract The present study investigates the oxidation behavior of GTD-111 nickel base superalloy at 1000 °C in air. To this aim, several techniques including thermal gravimetric analysis (TGA), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), grazing incidence X-ray diffraction (GI-XRD) and glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES) were employed. The oxidation kinetics of this superalloy alters from linear to parabolic after 10 h exposure which is accompanied by the formation of a uniform surface oxide layer. Based on the cross-sectional analysis of FE-SEM and GDOES, Ti can most probably be considered as the first species which enters the reaction front when oxidation begins. However, as a result of its oxidation, Ti is depleted just beneath the oxide scale, and conditions changes in favor of the formation of other oxides, namely, Cr_2O_3. Subsequently, due to the internal diffusion of O^{2-} species, Al is internally oxidized, and islands of Al_2O_3 form underneath the oxide layer. After 100 h of oxidation, the chemical composition of the oxide film consists of an Al-rich inner region, a Ti-rich outer region, and a Cr-rich intermediate layer. GI-XRD results also confirmed the formation of mentioned oxide phases. No indication of oxide spallation and formation of nickel oxides were observed even after 100 h of oxidation.

Keywords GTD-111 nickel superalloy, High temperature oxidation, GI-XRD, TGA, GDOES

* تاریخ دریافت مقاله ۱٤۰۱/۳/۶ و تاریخ پذیرش آن ۱٤۰۱/۱۱/۲۲ می‌باشد.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مواد و متالورژی، خوردگی و حفاظت از مواد، دانشگاه صنعتی سهند

(۲) نویسنده مسئول، استادیار، مهندسی مواد و متالورژی، خوردگی و حفاظت از مواد، دانشگاه صنعتی سهند

Email: pourali@sut.ac.ir

(۳) استادیار، مهندسی مواد و متالورژی، خواص مکانیکی و فیزیکی مواد، دانشگاه صنعتی سهند

(٤) محقق پسادکتری، سطح و فوتوالکتروشیمی، دانشگاه زیگن، آلمان

مقدمه

سوپرآلیاژهای پایه نیکل به طور گسترده در ساخت اجزای بخش‌های داغ موتور توربین‌های گازی پیشرفته مانند پره‌های آن‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند [3-1]. انتخاب آلیاژ مناسب برای قطعات مهندسی که در شرایط دمای بالا کار می‌کنند، همواره چالشی اساسی بوده و از میان آلیاژهای مختلفی که برای شرایط کاریِ دمای بالا مورد استفاده قرار می‌گیرند، سوپرآلیاژهای پایه نیکل و به‌ویژه سوپرآلیاژ GTD-111 گزینه‌ای قابل اعتماد و مطمئن محسوب می‌شوند [4]. سوپرآلیاژهای پایه نیکل از مهم‌ترین و بزرگ‌ترین گروه‌های سوپرآلیاژها هستند. این سوپرآلیاژها در برابر حرارت بسیار مقاوم بوده و می‌توانند استحکام خود را در محیط‌های دمای بالا به‌خوبی حفظ کنند. سوپرآلیاژهای پایه نیکل اغلب در شکل ریختگی طراحی و تولید می‌شوند و در دماهای بالا مورد استفاده قرار می‌گیرند. به‌طورکلی، ریزساختار این سوپرآلیاژها عمدتاً مشتمل بر یک زمینه آستنیتی (γ)، رسوبات همدوس با زمینه و انواع مختلفی از کاربیدها است که در زمینه ریزساختار و در طول مرزدانه‌های آن توزیع شده‌اند. بر اساس مطالعات انجام شده، می‌توان سه ویژگی خواص خزشی بهبودیافته، رفتار اکسیداسیون ایده‌آل و رفتار خوردگی الکتروشیمیاییِ عالی را سه ملزومی در نظر گرفت که نوعاً سوپرآلیاژهای پایه نیکل در طول عمر خود با آن‌ها درگیر هستند و بسته به شرایط کاری یک یا چند مورد از خواص یاد شده نقش پر رنگ‌تری به خود می‌گیرند [8-5].

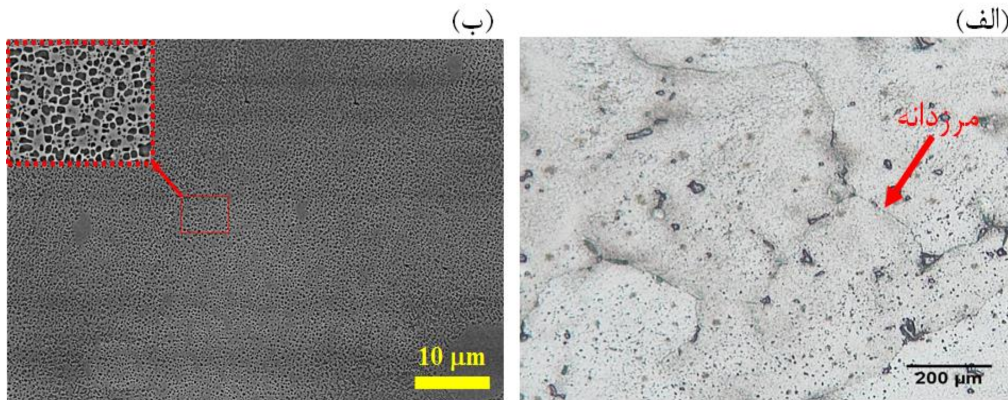
سوپرآلیاژ GTD-111 که برای اولین بار در اواسط دهه ۱۹۷۰ برای پره‌های توربین مقطع داغ مورد استفاده قرار گرفت، ماده مورد مطالعه در این بررسی است. این سوپرآلیاژ در استحکام خستگی و مقاومت خوردگی داغ نسبت به اینکونل ۷۳۸ برتری دارد [9]. چرخه‌های حرارتی که این سوپرآلیاژ در حین کار تجربه می‌کند، می‌تواند زمینه‌ساز بروز ترک در عرض لایه اکسید سطحی و عملاً کاهش مدت زمان سرویس برای آن شود. در نتیجه، اکسیداسیون دمای بالا یک علت اصلی یا حداقل یک عامل مهم برای شکست پره‌های توربین با مقاطع داغ است. عملکرد و میزان مقاومت در برابر خوردگی و اکسیداسیون فیلم‌های اکسیدی تشکیل شده بر روی یک آلیاژ تحت کنترل ترکیب شیمیایی و ریزساختار آلیاژ پایه، ضخامت اکسید و قابلیت حفاظت فیلم اکسیدی است که هر یک از این عوامل با یکدیگر نیز در ارتباط هستند [14-10]. بررسی‌های محدودی در خصوص رفتار اکسیداسیون دمای بالای سوپرآلیاژ GTD-111 انجام شده است. در یک بررسی توسط برنمانا و همکاران [8] ادعا شد که لایه اکسید موجود در سطح سوپرآلیاژ پایه نیکل در دمای ۹۰۰ °C از حیث ترکیبی به سه ناحیه تقسیم شود: (الف) ناحیه بیرونی متشکل از TiO_2 یا NiO، ب) ناحیه درونی به‌صورت جزایر Al_2O_3 و (ج) لایه میانی شامل Cr_2O_3. افزون بر لایه اکسید، تشکیل فازهای نیتریدی به‌صورت جزئی نیز گزارش شدند. با این حال، این سوپرآلیاژ در برخی شرایط کاری، دماهای بالاتر نظیر ۱۰۰۰ °C را نیز به‌صورت کوتاه مدت تجربه می‌کند [6] که تاکنون تحلیل کاملی از ترکیب شیمیایی لایه اکسیدی و سینتیک اکسیداسیون در این دما ارائه نشده است. در بررسی حاضر، آزمون‌های آنالیز توزین حرارتی (TGA)، میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM)، پراش پرتو ایکس سطحی (GI-XRD) و طیف‌سنجی انتشار نوری تخلیه تابشی (GDOES) جهت تحلیل لایه اکسیدی در سوپرآلیاژ GTD-111 در دمای ۱۰۰۰ °C و مکانیزم اکسیداسیونِ آن استفاده شده است.

مواد و روش تحقیق

ماده مورد بررسی در مطالعه حاضر، سوپرآلیاژ GTD-111 بوده که ترکیب شیمیایی این آلیاژ توسط آزمون طیف سنجی نشر نوری به‌دست آمد و در جدول (۱) نشان داده شده است. این سوپرآلیاژ در ابتدا به‌مدت یک ساعت در دمای ۱۰۸۰ °C تحت عملیات آنیل انحلالی قرار گرفت و سریعاً از این دما در آب کوئنچ شد. در ادامه با استفاده از روش ماشین‌کاری تخلیه الکتریکی سیمی، نمونه‌های مکعبی در ابعاد ۵×۱۰×۱۰ mm تهیه شدند. جهت مشاهده و بررسی ریزساختار اولیه توسط میکروسکوپ نوری (OM, Olympus PMG3) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, CamScan MV 2300)، نمونه‌ها پس از مانت، از شماره ۳۲۰ تا ۲۰۰۰ سنباده زنی و پس از آن با به‌کارگیری محلول سوسپانسیون حاوی آلومینای ۰/۳ µm پولیش شدند. در نهایت، این نمونه‌ها با محلول ماربل که حاوی ۵۰ mL آب، ۵۰ mL HCl و ۱۰ g $CuSO_4$ است، اچ شدند.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی سوپرآلیاژ GTD-111 (برحسب wt.%)

Cr	Co	Al	Ti	W	Mo	Fe	Ta	C	B	Ni
۱۴/۰۵	۹/۵۳	۳/۰۲	۴/۹۲	۳/۸۰	۱/۵۳	۰/۲۵	۲/۸۱	۰/۰۸	۰/۰۲	Bal.



شکل ۱ تصاویر (الف) میکروسکوپی نوری و (ب) SEM از ریزساختار سوپرآلیاژ GTD-111 آنیل انحلالی شده.

در ادامه، جهت انجام آزمون اکسیداسیون، سطح نمونه‌ها پس از آماده‌سازی اولیه، طی سنباده‌زنی (تا شماره ۲۰۰۰) و پولیش (آلومینای ۰/۳ µm) صیقلی شد. آزمون اکسیداسیون برای نمونه‌ها به مدت ۱۰۰ ساعت در دمای ۱۰۰۰ °C در اتمسفر هوا انجام شد.

آزمون آنالیز توزین حرارتی (TGA, Thermogravimetry analysis) نیز در دستگاه High-performance modular Thermogravimetric Analyzer (ambient/ 2400°C) از برند SETSYS انجام شد. قبل از شروع آزمون، اتمسفر داخل دستگاه به گاز آرگون تغییر کرده و پس از رسیدن به دمای هدف یعنی ۱۰۰۰ °C، محفظه از گاز آرگون تخلیه شد تا فرآیند اکسیداسیون از دمای ۱۰۰۰ °C آغاز شود (اکسیداسیون تک‌دما). تغییرات وزن هر نمونه توسط ترازوی دستگاه با تفکیک‌پذیری ۰/۰۲ µg تا مدت زمان حداکثر ۱۰۰ ساعت ثبت شد.

در ادامه به‌منظور بررسی فازهای تشکیل شده در سطح و لایه زیر سطح نمونه‌ها پس از اکسیداسیون نیز، آنالیز GI-XRD بر روی نمونه‌ها انجام شد. در آزمون GI-XRD، به‌دلیل زاویه ورودیِ کوچک پرتوی ایکس (‎< ۲ °‎)، پرتوی پراش‌یافته از عمق کمتری به آشکارساز می‌رسد و داده‌های بیشتری از نواحی سطحی به‌دست می‌دهد. برای این منظور از دستگاه X’Pert Pro MDP در گستره زاویه (2θ) ۳۰°–۱۰۰°، زاویه سطحی ۲°، گام روبش ۰/۰۲° با تابش Cu Kα (λ = ۱/۵۴۰۶۰ Å) استفاده شد.

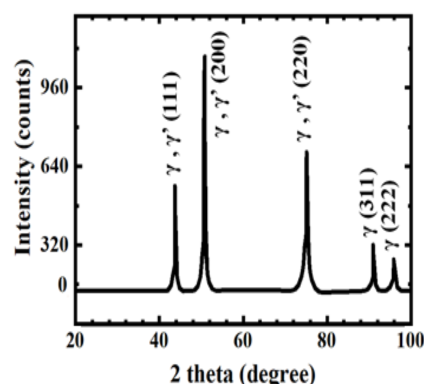
تحلیل میکروسکوپی لایه اکسید شکل‌گرفته بر سطح نمونه‌ها نیز پس از اکسیداسیون، با استفاده از مشاهدات میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) از برند Hitachi FE 4800 انجام گرفت. افزون بر این، پروفیل عنصری از مقطع لایه‌های اکسیدی با استفاده از روش طیف‌سنجی نشری تخلیه نوری (GDOES, Glow-Discharge Optical Emission Spectroscopy) توسط دستگاه (GDOES, GD-Profiler 2) HORIBA با یک آند مسی استاندارد با قطر ۴ mm ثبت شد. پلاسمای گاز آرگون با فشار ۶۵۰ Pa و توان اعمالی ۳۰ W به‌عنوان شرایط منبع برای آنالیز استفاده شد. تخلیه تابشی تحت فرکانس ۱۳/۵۶ MHz تأمین شد.

نتایج و بحث

شکل (۱) نتایج میکروسکوپی ریزساختار سوپرآلیاژ GTD-111، پس از عملیات آنیل انحلالی را نشان می‌دهد. همان‌گونه که از این شکل برمی‌آید، ریزساختار این سوپرآلیاژ شامل فاز زمینه γ (محلول جامد نیکل) به همراه رسوب‌های γ′ و مقادیر جزئی از کاربیدها است. کاربیدها معمولاً به‌صورت مختلف‌الاضلاع در اندازه‌های کمتر از ۵ µm در درون دانه‌ها و یا مرزدانه‌ها مشخص شده‌اند.

الگوی پراش پرتو ایکس سطحی از نمونه سوپرآلیاژ GTD-111 در شکل (۲) نشان داده شده است. همان‌طور که در

این الگو مشاهده می‌شود، هم‌سو با نتایج میکروسکوپی ریزساختار، دو فاز اصلی موجود در این سوپرآلیاژ فازهای γ و γ' هستند. فاز زمینه آستنیتی گاما (γ) با شبکه FCC، محلول جامدی از نیکل به‌عنوان حلال بوده که بر اساس جدول (۱)، شامل عناصری هم‌چون تیتانیوم، آلومینیوم، آهن، کروم، کبالت، مولیبدن و تنگستن به‌عنوان عناصر حل‌شونده است. γ' نیز فاز اولیه تقویت کننده در سوپرآلیاژهای پایه نیکل، $Ni_3(Al,Ti)$ است که یک فاز رسوبیِ منسجم (صفحات بلوری رسوبات در تماس با زمینه گاما) با ساختار بلوری منظم FCC است. تطابق نزدیک متغیر شبکه زمینه و رسوب، با سازگاری شیمیایی اجازه می‌دهد که γ' به‌صورت همگن در سراسر زمینه رسوب کند و پایداری بالایی داشته باشد [15,16]. شایان ذکر است که با درنظرگرفتن حد تفکیک این روش و غلظت اندک فازهای کاربیدی، این فازها در الگوی GI-XRD پراش مشخصی از خود نشان ندادند.



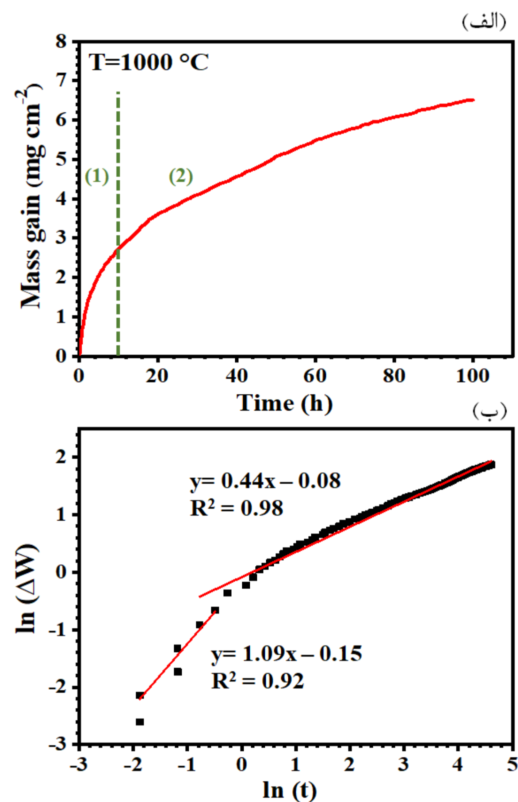
شکل ۲ الگوی پراش پرتوی ایکس سطحی برای نمونه GTD-111 آنیل انحلالی شده.

نتایج آزمون آنالیز حرارتی برای نمونـه GTD-111 پـس از اکسیداسیون ۱۰۰ ساعته در هوا در شکل (۳) آورده شده اسـت. با توجه به شکل (۳-الف)، رفتار کلی اکسیداسیون در ایـن بـازه زمانی را می‌توانیم در دو مرحله کلی ۱ و ۲ در نظر بگیـریم. در مرحله (۱) اکسیداسیون، عملاً سطح آزاد و بـدون اکسـیدِ آلیـاژ GTD-111 در معرض محیط اکسیدان دمای بالا قـرار مـی‌گیـرد (از فیلم روئین دارای ضخامت نانومتری که در هوا شکل گرفتـه است و در سطح این آلیاژ حضور دارد، صرف‌نظر مـی‌کنـیم). از آن‌جا که تمام عناصر موجود در آلیـاژ، در دمـای اکسیداسـیون، دارای $\Delta G<<0$ بوده و تمایل بسـیار بـالایی بـرای اکسیداسـیون نشان می‌دهند، این موضوع باعث مـی‌شـود کـه در غیـاب سـد ترمودینامیکی و سینتیکی، اکسیداسیون بـه‌صـورت تسـریع‌یافتـه دنبال شود و اکسیداسیون با نفوذ به سـمت بیـرونِ کـاتیون‌هـای فلزی دنبال شود و شرایط بـرای ایجـاد یـک لایـه اکسـید روی سطح آلیاژ فراهم شود. در ادامه اکسیداسیون و بـا ضـخیم‌شـدن سرتاسریِ فیلم اکسیدی، رفته رفته اکسیداسیون وارد مرحله (۲) می‌شود. در مرحله (۲) که بـه‌طـورکلی مـی‌تـوان آن را در بـازه زمانی ۱۰ تا ۱۰۰ ساعت در نظـر گرفـت، شـیب نمـودار TGA حاکی از آن است کـه نمونـه شـرایط نسـبتاً پایـداری را تجربـه می‌کند. در این شرایط یک لایه اکسیدی روی سطح نمونه شکل می‌گیرد که تمام سطح را پوشش می‌دهد. شایان ذکـر اسـت کـه هیچ پدیده‌ای نظیر جدایش لایه اکسیدی یا ریزش لایه اکسیدی که توأم با تغییرات شدید وزنـی در نمودارهـای TGA هسـتند، مشاهده نمی‌شود. این موضوع نیز خود گواه آن اسـت کـه لایـه اکسیدی می‌تواند حفاظت نسبتاً ایده‌آلی را از زیرلایه به ارمغـان آورد.

همان گونه که از شکل (۳-ب) برمی‌آید، روند اکسیداسیون را می‌توان با تکیه بر رابطه (۱) -که سینتیک کلی اکسیداسیون را نشان می‌دهد- به‌صورت کمّی نیز تحلیل نمود [17]:

$$\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^n = kt \qquad (۱)$$

در این رابطه، $(\Delta W/A)$ افزایش وزن در واحد سطح، t زمان، k ثابت سینتیک اکسیداسیون و n نیز توان سینتیکیِ اکسیداسیون است. با رسم منحنی لگاریتمی موجود در شکل (۳- ب)، به‌سادگی می‌توان مقادیر n و k را برای مراحل اولیه و پایای اکسیداسیون بیان نمود. این مقادیر به‌ترتیب برای مراحل ۱ و ۲ برابر با (k = ۲/٤٤ ×$۱۰^{-٤}$ gr/cm^2.s ،n = ۰/۹۱) و (k = ۲/۲۵ ×$۱۰^{-٤}$ gr/cm^2.s ،n = ۲/۳۸) هستند. نزدیک بودن مقدار n به ۱ حاکی از سینتیک خطی (مرحله ۱، اکسیداسیون تسریع‌یافته) و نزدیکی آن به ۲ (مرحله ۲) حاکی از شرایط پایدار و تحت کنترل نفوذ بودن اکسیداسیون است. کاهش مقدار k نیز خود معرف کاهش نرخ اکسیداسیون در مرحله (۲) اکسیداسیون است. این تحلیل با استدلال‌های سایر کارهای تحقیقاتی انجام شده در حوزه کاربرد TGA در سینتیک اکسیداسیون آلیاژهای فلزی در توافق است [18,19].

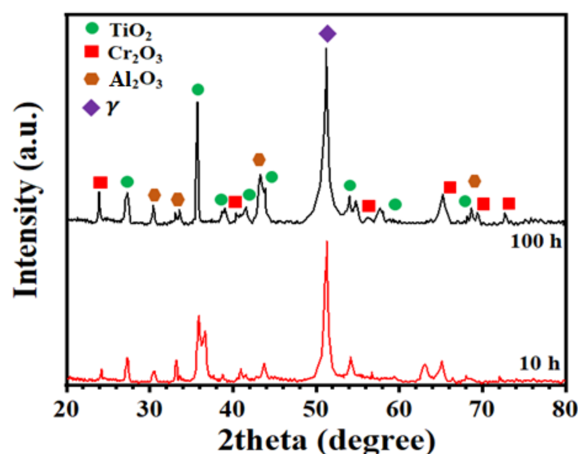


شکل ۳ نتایج آزمون TGA برای ۱۰۰ ساعت آزمون اکسیداسیون: (الف) تغییرات وزنی و (ب) مشخصه‌های سینتیکی اکسیداسیون.

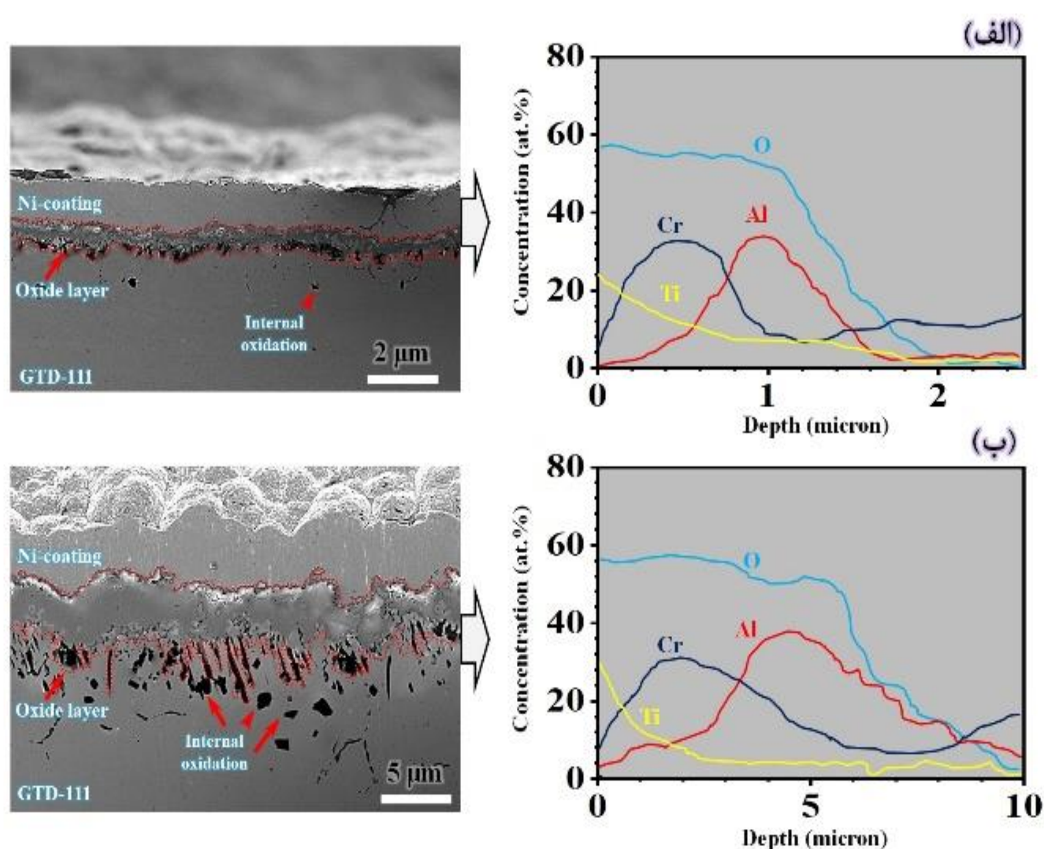
برای درک عمیق‌تر و بهتر نسبت به این که در مراحل اولیه اکسیداسیون و مراحل پایای اکسیداسیون چه فاز و ترکیب شیمیایی مسئول چنین رفتار اکسیداسیونی است، آزمون‌های بعدی (GI-XRD، FE-SEM و GDOES) انجام شده است.

شکل (٤) الگوهای GI-XRD مربوط به نمونه‌های اکسید شده برای ۱۰ و ۱۰۰ ساعت را نشان می‌دهد. در هر دو نمونه ترکیب شیمیایی و فازهای یکسان در لایه‌های اکسیدی مشاهده می‌شود. اکسیدهای TiO_2، Cr_2O_3 و Al_2O_3 توسط آزمون شناسایی شده و بزرگ‌ترین پیک نیز مربوط به فاز زمینه γ است. همان طور که در الگوی پراش دو نمونه مشاهده می‌شود، شدت پیک‌ها در نمونه‌ای که به مدت ۱۰۰ ساعت در معرض اکسیداسیون قرار گرفته بود بیشتر است، که حاکی از سینتیک فزاینده اکسیداسیون نمونه‌ها در دمای ۱۰۰۰ °C است. افزون بر این، مشاهده می‌شود که در بین بازه زمانی ۱۰ تا ۱۰۰ ساعت اکسید جدیدی شکل نگرفته است و عملاً غلظت اکسیدهای پیشین افزایش یافته است. با توجه به این که هیچ‌گونه جدایش لایه اکسیدی اتفاق نمی‌افتد، عملاً اکسیدهایی مانند NiO که نشان از اکسیداسیون زیرلایه دارند، مشاهده نشده است. بدینسان، می‌توان ادعا نمود که اکسید موجود در سطح سوپرآلیاژ GTD-111 محافظ بوده و هنوز میزان اکسید NiO به‌قدری نیست که با روش GI-XRD قابل شناسایی باشد.

شکل (۵) بررسی ریزساختار و پروفیل GDOES سطح مقطع نمونه‌های اکسید شده در بازه زمانی ۱۰ و ۱۰۰ ساعت را نشان می‌دهد. برای بازه زمانی ۱۰ و ۱۰۰ ساعت ترکیب شیمیایی لایه اکسید به‌طور عمده متشکل از آلومینیوم، کروم و تیتانیوم است. به‌این‌معنا که یک لایه اکسید در مراحل اولیه شکل می‌گیرد و به مرور زمان تقریباً همان ترکیب شیمیایی ضخیم‌تر می‌شود. پروفیل GDOES دو نمونه در بازه زمانی ۱۰ و ۱۰۰ ساعت حاکی از آن است که احتمالاً اولین عنصری که در محیط اکسیدان وارد واکنش شده و اکسید می‌شود، تیتانیوم است. چراییِ این ادعا را می‌توان در این واقعیت واکاوی نمود که در سطحِ صفر، برای بازه زمانی ۱۰ ساعت، غلظت Ti از حدود ۲۰٪ اتمی آغاز می‌شود و رفته رفته افت پیدا می‌کند. این در حالی است که غلظت گونه‌هایی نظیر کروم و آلومینیوم بسیار کمتر است. در ادامه با اکسید شدن تیتانیوم عملاً لایه‌های زیرین جبهه اکسیداسیون از تیتانیوم فقیر و از سویی دیگر از سایر عناصر آلیاژی غنی می‌شوند و زمینه برای تشکیل اکسید پیوسته و غنی از کروم فراهم می‌شود. لایه اکسید تشکیل‌شده با توجه به نتایج آزمون GI-XRD و GDOES، از لحاظ ترکیب شیمیایی به سه ناحیه اکسید داخلی، میانی و بیرونی تقسیم می‌شود. ناحیه بیرونی غنی از اکسید تیتانیوم بوده، ناحیه میانی شامل اکسید کروم و ناحیه درونی نیز غنی از اکسیدهای آلومینیوم است. با ادامه فرآیند اکسیداسیون نیز میزان اکسیداسیون داخلی که شامل اکسید Al_2O_3 است، افزایش می‌یابد که این ناحیه به‌صورت جزایری در زیر پوسته اکسیدی نمایان می‌شود (شکل ۵). تمایل بالاتر تیتانیوم به اکسیداسیون در حضور عناصر آلیاژی نظیر کروم و آلومینیوم در دیگر سوپرآلیاژهای نیکل نیز مشاهده شده است [20,21].



شکل ٤ الگوهای GI-XRD برای نمونه های اکسید شده به مدت ۱۰ و ۱۰۰ ساعت.



شکل ٥ ریزساختار سطح مقطع و پروفیل GDOES متناظر، برای لایه اکسیدی پس از اکسیداسیون در دمای ۱۰۰۰ °C برای زمان‌های (الف) ۱۰ ساعت، (ب) ۱۰۰ ساعت.

نتیجه‌گیری

در این بررسی نمونه‌های سوپرآلیاژ GTD-111 ابتدا تحت عملیات آنیل انحلالی قرار گرفت و سپس تحت اکسیداسیون دمای بالا در دمای ۱۰۰۰ °C تا زمان بیشینه ۱۰۰ ساعت قرار گرفتند و نتایج زیر استخراج شد:

۱) در ابتدای آزمون اکسیداسیون که سطح اکسید نشده آلیاژ GTD-111 در معرض محیط اکسیدان قرار گرفت، لایه اکسیدی در ۱۰ ساعت اول با سرعت بسیار بالایی شکل گرفت. در ادامه نیز به‌دلیل تشکیل لایه اکسیدی محافظ، سرعت پیشروی لایه اکسیدی کاهش یافت و نمونه شرایط

پایدارتری را تجربه کرد.

۲) لایه اکسیدی متشکل از فازهای اکسیدهای TiO_2، Cr_2O_3 و Al_2O_3 بوده و هم‌چنین مشاهده شد که در بین بازه زمانی ۱۰ تا ۱۰۰ ساعت اکسید جدیدی شکل نگرفته است و صرفاً غلظت اکسیدهای پیشین افزایش یافته است (لایه اکسیدی ضخیم شد).

۳) با استفاده از آزمون GDOES، پس از ۱۰ ساعت اکسیداسیون، در سطحِ بالایی نمونه‌ها، غلظت تیتانیوم از حدود ۲۰٪ شروع شده و رفته رفته کاهش می‌یابد. با توجه به ناچیز بودن غلظت سایر گونه‌ها در این سطح، ادعا شد که به احتمال فراوان اولین عنصری که در محیط اکسیدان وارد واکنش می‌شود، تیتانیوم است.

٤) فیلم اکسیدی شکل گرفته پس از ۱۰۰ ساعت، از نظر ترکیب شیمیایی مشتمل بر ناحیه درونی غنی از آلومینیوم، لایه میانی کروم و ناحیه بیرونی غنی از تیتانیوم است. آلومینیوم در زیر فیلم اکسیدی به‌صورت جزیره‌ای درگیر پدیده اکسیداسیون داخلی می‌شود.

مراجع

[1] M.Z. Alam, D. Chatterjee, B. Venkataraman, "Effect of cyclic oxidation on the tensile behavior of directionally solidified CM-247LC Ni-based superalloy at 870 °C", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527, pp. 6211-6218, 2010.

[2] R. Pillai, H. Ackermann, H. Hattendorf, S. Richter, "Evolution of carbides and chromium depletion profiles during oxidation of Alloy 602 CA", *Corrosion science*, vol. 75, pp. 28-37, 2013.

[3] F.H. Latief, K. Kakehi, Y. Tashiro, "Oxidation behavior characteristics of an aluminized Ni-based single crystal superalloy CM186LC between 900 °C and 1100 °C in air", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 19, pp. 1926-1932, 2013.

[4] E.A. Basuki, D.H. Prajitno, F. Muhammad, "Alloys developed for high temperature applications", *AIP Proceedings*, vol. 1805, pp. 20003-20010, 2017.

[5] S. Wee, K. Kim, K. Park, C. Seok, "Study on Creep Damage of Ni-Based Superalloy Caused by Variable Load Conditions at Elevated Temperatures", *Materials*, vol. 14, pp. 6971, 2021.

[6] L. Tan, X. Ren, K. Sridharan, T.R. Allen, "Corrosion behavior of Ni-base alloys for advanced high temperature water-cooled nuclear plants", *Corrosion science*, vol. 50, pp. 3056-3062, 2008.

[7] M. Pouranvari, A. Ekrami, A.H. Kokabi, "Microstructure–properties relationship of TLP-bonded GTD-111 nickel-base superalloy", *Materials Science and Engineering:A*, vol. 490, pp. 229-234, 2008.

[8] J. Brenneman, J. Wei, Z. Sun, L. Liu, G. Zou, Y. Zhou, "Oxidation behavior of GTD111 Ni-based superalloy at 900° C in air", *Corrosion science*, vol. 100, pp. 267-274, 2015.

[9] F. Huang, J. Wang, E.H. Han, W. Ke, W"Microstructural characteristics of the oxide films formed on Alloy 690 TT in pure and primary water at 325 °C", *Corrosion science*, vol. 76, pp. 52-59, 2013.

[10] J. Xiao, N. Prud'Homme, N. Li, V. Ji, "Influence of humidity on high temperature oxidation of Inconel 600 alloy: Oxide layers and residual stress study", *Applied Surface Science*, vol. 284, pp. 446-452, 2013.

[11] L. Zheng, M. Zhang, J. Dong, "Oxidation behavior and mechanism of powder metallurgy Rene95 nickel based superalloy between 800 and 1000 °C", *Applied Surface Science*, vol. 256, pp. 7510-7515, 2010.

[12] S.J. Park, S.M. Seo, Y.S. Yoo, H.W. Jeong, H. Jang, "Effects of Al and Ta on the high temperature oxidation of Ni-based superalloys", *Corrosion science*, vol. 90, pp. 305-312, 2015.

[13] Y. Wu, T. Narita, "Oxidation behavior of the single crystal Ni-based superalloy at 900° C in air and water vapor", *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, pp. 140-145, 2007.

[14] C.T. Liu, J. Ma, X.F. Sun, "Oxidation behavior of a single-crystal Ni-base superalloy between 900 and 1000 °C in air", *Journal of alloys and compounds*, vol. 491, pp. 522-526, 2010.

[15] P.M. Mignanelli, N.G. Jones, E.J. Pickering, O.M. Messé, C.M.F. Rae, M.C. Hardy, H.J. Stone, "Gamma-gamma prime-gamma double prime dual-superlattice superalloys", *Scripta Materialia*, vol. 136, pp. 136-140, 2017.

[16] Y.Q. Chen, E. Francis, J. Robson, M. Preuss, S.J. Haigh, "Compositional variations for small-scale gamma prime (γ′) precipitates formed at different cooling rates in an advanced Ni-based superalloy", *Acta Materialia*, vol. 85, pp. 199-206, 2015.

[17] M. Weiser, Y.M. Eggeler, E. Spiecker, S. Virtanen, "Early stages of scale formation during oxidation of γ/γ′ strengthened single crystal ternary Co-base superalloy at 900 °C", *Corrosion Science*, vol. 135, pp. 78-86, 2018.

[18] M. Weiser, M.C. Galetz, H.E. Zschau, C.H. Zenk, S. Neumeier, M. Göken, S. Virtanen, S., "Influence of Co to Ni ratio in γ′-strengthened model alloys on oxidation resistance and the efficacy of the halogen effect at 900 °C", *Corrosion Science*, vol. 156, pp. 84-95, 2019.

[19] J. Pistor, S.P. Hagen, S. Virtanen, C. Körner, "Influence of the microstructural homogeneity on the high-temperature oxidation behavior of a single crystalline Ni-base superalloy", *Scripta Materialia*, vol. 207, pp. 114301, 2022.

[20] X. Zhuang, Y. Tan, X. You, P. Li, L. Zhao, C. Cui, H. Cui, "High temperature oxidation behavior and mechanism of a new Ni-Co-based superalloy", *Vacuum*, vol. 189, pp. 110219, 2021.

[21] Y.X. Zhu, C. Li, Y.C. Liu, Z.Q. Ma, H.Y. Yu, "Effect of Ti addition on high-temperature oxidation behavior of Co–Ni-based superalloy", *Journal of Iron and Steel Research International*, vol. 27, pp. 1179-1189, 2020.